

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Christoph SCHMIDT et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : March 29, 2004

For : SILVER PIGMENTS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

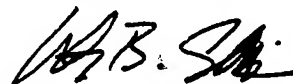
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
GERMANY	103 13 978.8	March 27, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



Harry B. Shubin, Reg. No. 32,004
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza 1
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: MERCK-2854

Date: March 29, 2004
K:\Merck\2854\Submission of Priority Documents.doc

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen: 103 13 978 .8

Anmeldetag: 27. März 2003

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Silberpigment

IPC: C 09 C 3/06

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**



München, den 12. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**



Silberpigment



Silberpigment

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenz-Silberpigmente auf der Basis von plättchenförmige, transparenten niedrigbrechenden Substraten und deren Verwendung in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, als Dotiermittel für die Lasermarkierung von Kunststoffen und Papieren, im Lebensmittel- und Pharmabereich und in kosmetischen Formulierungen.

10 Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, insbesondere im Bereich der Autolacke, der dekorativen Beschichtung, im Kunststoff, in Farben, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen.

15 Glanzpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren Interferenzfarben zeigen, sind aufgrund ihres Farbenspiels von besonderem Interesse für Autolacke sowie bei fälschungssicheren Wertschriften.

20 Besondere Bedeutung besitzen dabei Perlglanzpigmente auf mineralischer Basis. Perlglanzpigmente werden durch Beschichtung eines anorganischen, plättchenförmigen Trägers mit einer hochbrechenden, meist oxidischen Schicht hergestellt. Die Farbe dieser Pigmente wird durch wellenlängenselektive Teilreflektion und Interferenz des reflektierten bzw. transmittierten Lichts an den Medium/Oxid- bzw. Oxid/Substrat-Grenzflächen hervorgerufen.

25 Die Interferenzfarbe dieser Pigmente wird von der Dicke der Oxidschicht bestimmt. Der Farbton eines Interferenzsilberpigments wird durch eine im optischen Sinn einzelne hochbrechende Schicht erzeugt, deren optische Dicke ein Reflexionsmaximum (1. Ordnung) im sichtbaren Wellenlängenbereich bei ca. 500 nm bedingt. Diese Wellenlänge nimmt das menschliche Auge als die Farbe Grün wahr. Der Intensitätsverlauf dieses Maximums auf deren Wellenlängenchse ist jedoch so breit, dass im ganzen Bereich des sichtbaren Lichts so viel Licht reflektiert wird, dass das
30
35 menschliche Auge einen sehr hellen, aber farblosen Eindruck wahrnimmt.

5
10
Gemäß den - insbesondere aus der Vergütung optischer Bauteile - bekannten Regeln der Optik dünner Schichten steigt die Intensität des reflektierten Lichtes bei Anordnung von mehreren Schichten mit abwechselnd hohen und niedrigen Brechzahlen gegenüber einer Einfachschicht stark an. So wird durch Aufbringen eines $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtsystems auf Glimmerpartikel die Intensität des reflektierten Lichts im Vergleich zu einem TiO_2 -Einfachschichtsystem - um ca. 60 % angehoben. Demzufolge wird das Profil des durch Interferenz reflektierten Lichts wesentlich ausgeprägter, so dass für ein solches mehrschichtiges System eine intensive und brillante Reflexionsfarbe erwartet werden muss. Pigmente dieses Typs sind in DE 196 18 569 beschrieben.

15
20
Aus dem Stand der Technik sind Silberpigmente bekannt auf der Basis von Glimmerplättchen. Glimmerplättchen besitzen eine sehr breite Streuung der Schichtdicke und verhalten sich daher in Bezug auf die Interferenzfarbe neutral. Damit stellen Perlglanzpigmente, die eine einzelne hochbrechende Umhüllung von Glimmer aufweisen, optische Einfachschichtsysteme dar, d.h. die Interferenzfarbe wird ausschließlich von der Schichtdicke der hochbrechenden Metalloxidschicht bestimmt. Der coloristische Gestaltungsspielraum eines Glimmer/Metalloxid-Silberpigmentes ist daher sehr eingeschränkt.

25
30
Zudem besitzen Glimmerteilchen aufgrund ihrer Schichtstruktur Unebenheiten auf der Oberfläche die Streuung verursachen und damit die Transparenz und die coloristische Qualität des Produktes herabsetzen. Darüber hinaus zeigt Glimmer eine mehr oder weniger stark ausgeprägte graubraune Körperfarbe. Diese Eigenschaft setzt die Transparenz weiter herab und beeinflusst die Absorptionsfarbe der Anwendungsmedien in ungewünschter Weise.

35
Weiterhin sind Mehrschichtpigmente bekannt, die einen silberfarbenen Farbeindruck hervorrufen, wie sie z.B. in der EP 1213330 beschrieben werden. Bei diesen Pigmenten kann eine intensive Farbe dadurch unterdrückt werden, dass die SiO_2 -Schicht der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtenfolge sehr dünn (ca. 50 nm) aufgebracht wurde. Diese Pigmente bieten wie die einschichtigen Silberpigmente auf Glimmerbasis nur sehr geringen Spiel-

raum in der Gestaltung der coloristischen Eigenschaften und besitzen die oben ausgeführten Nachteile des Glimmers als Substrat.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Silberpigment zur Verfügung zu stellen, das sich insbesondere durch hohe Transparenz, rein weiße Körperfarbe und farbliche Gestaltungsmöglichkeiten auszeichnet, die über einen ausschließlichen Silbereffekt hinausgehen.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ein reales, mit einer dünnen TiO_2 -Schicht beschichtetes transparentes niedrigbrechendes Plättchen, wie z.B. ein SiO_2 -Plättchen, einen silbernen Farbeindruck hervorruft. Dies gelingt durch eine Beschichtung der Plättchen mit einer TiO_2 -Schicht, deren Dicke genau auf die Dicke der Plättchen eingestellt wird.

15 Im Vergleich zu einfach beschichteten Silberpigmenten auf Glimmerbasis und den Silberpigmenten aus der EP 1213330 zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente folgende Eigenschaften:

- 20
- ausgezeichnete Transparenz im Anwendungsmedium
 - rein weiße Körperfarbe
 - sehr helle silbrige Interferenzfarbe

25 Zusätzlich zu diesen Eigenschaften zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmente gegenüber den bekannten Silberpigmenten durch folgende Merkmale aus:

- kräftiger Glitzer-Effekt
- abstimmbare Farbtönung
- Winkelabhängigkeit der Farbtönung

30 Die genannte Farbtönung kann durch Abstimmung der TiO_2 -Schichtdicke und durch Wahl der transparenten Plättchen, wie z.B. SiO_2 Plättchen, verschiedener Dicken in weiten Bereichen variiert werden ohne das der Eindruck eines Silberpigmentes verloren geht.

35 Gegenstand der Erfindung sind daher Silberpigmente auf der Basis von plättchenförmigen transparenten niedrigbrechenden Substraten, die eine

hochbrechende Beschichtung bestehend aus TiO_2 mit einer Schichtdicke von 5 - 300 nm

5 und optional eine äußere Schutzschicht
aufweisen.

10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungs-
gemäßen Silberpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen,
keramischen Materialien, Gläsern, zur Saatgutbeschichtung, als Dotiermit-
tel bei der Lasermarkierung von Kunststoffen und Papieren, im Lebensmit-
tel- und Pharmabereich und insbesondere in kosmetischen Formulierung-
15 gen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmente auch zur Herstel-
lung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräpa-
raten, wie z. B. Granulaten, Chips, Pellets, Briketts, etc., geeignet. Die
Trockenpräparate sind insbesondere für Druckfarben und für kosmetische
Formulierungen geeignet.

20 Geeignete Basissubstrate für die erfindungsgemäßen Silberpigmente sind
Substrate mit einem Brechungsindex $< 1,9$, z.B. plättchenförmige SiO_2 -
Plättchen, wie sie beispielsweise in der WO 93/08237 beschrieben wer-
den. Weiterhin ist neben den genannten SiO_2 -Plättchen jedes dem Fach-
mann bekannte plättchenförmige, transparente Substrat geeignet. Weiter-
25 hin geeignet sind Al_2O_3 -Plättchen und Glasplättchen. Die besonderen Ei-
genschaften wie die abstimmbare Farbtönung und insbesondere deren
Winkelabhängigkeit werden durch eine enge Dickenverteilung besonders
unterstützt. Die Standardabweichung der Dicke der Substratplättchen soll-
te daher $\leq 20\%$, bevorzugt $\leq 10\%$ und besonders bevorzugt $\leq 5\%$ liegen.

30 Die Größe des Basissubstrats ist an sich nicht kritisch und kann auf den
jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die
plättchenförmigen transparenten Substrate eine mittlere Dicke zwischen
0,02 und 10 μm , vorzugsweise zwischen 0,03 und 5 μm , insbesondere
35 zwischen 0,05 und 3 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimen-
sionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 450 μm , vorzugsweise zwi-
schen 2 und 200 μm , und insbesondere zwischen 5 und 100 μm .

Zur Erzielung eines reinen Silbereffekts mit überlagerter Farbtönung ist es wichtig, dass die mittlere Dicke der einzelnen Plättchen innerhalb einer Standardabweichung bei $\leq 20\%$ liegt.

5

Vorzugsweise beträgt der Formfaktor (aspect ratio: Durchmesser/Dicke-Verhältnis) des Substrats 1 - 1000, insbesondere 3 - 500 und ganz besonders bevorzugt 5 - 200.

10

Die Dicke der TiO_2 -Schicht ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigmentes. Für das Silberpigment mit intensivem Glanzeffekt muss die Dicke der Schicht genau eingestellt werden und an die mittlere Dicke der Substratplättchen angepasst sein. Die Dicke der TiO_2 -Schicht beträgt 5 - 300 nm, vorzugsweise 10 - 200 nm, insbesondere 30 - 120 nm.

15

Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich leicht herstellen durch die Erzeugung einer hochbrechenden TiO_2 -Interferenzschicht mit genau definierter Dicke und glatter Oberfläche auf den feinteiligen, plättchenförmigen Substraten. Das TiO_2 kann sowohl als Rutil als auch als Anatas vorliegen. Das TiO_2 liegt vorzugsweise in der Rutil-Modifikation vor.

20

Besonders bevorzugt sind Silberpigmente auf Basis von SiO_2 , Al_2O_3 und Glasplättchen, die mit einer dünnen Titandioxid-Schicht belegt sind.

25

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise nasschemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten nasschemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können. Derartige Verfahren sind z. B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren dem Fachmann bekannten Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

30

35

Bei der Nassbeschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit ein oder mehreren hydrolysierbaren Titansalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass

5 die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und bei 50-150 °C getrocknet und gegebenenfalls 0,5-3 h geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. In der Regel liegen die Glühtemperaturen zwischen 250 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 350 und 950 °C.

10 Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z. B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

15 Der Farbton der Pigmente kann unter Erhaltung des Silbereffekts in sehr weiten Grenzen durch unterschiedliche Wahl der Belegungsmengen bzw. der daraus resultierenden Schichtdicken variiert werden. Die Feinabstimmung für einen bestimmten Farbton kann über die reine Mengenwahl hinaus durch visuell oder messtechnisch kontrolliertes Anfahren der gewünschten Farbe erreicht werden.

20 Zur Erhöhung der Licht-, Wasser- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung wird die chemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert.

25 30 35 Die erfindungsgemäßen Silberpigmente sind einfach und leicht zu handhaben. Die Pigmente können durch einfaches Einrühren in das Anwendungssystem eingearbeitet werden. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

5 Da die erfindungsgemäßen Silberpigmente starken Glanz mit hoher Transparenz und rein weißer Körperfarbe verbinden, lassen sich mit ihnen besonders wirksame Effekte in den verschiedenen Anwendungsmedien erzielen.

10 Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die Silberpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z. B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO_2 -Plättchen, etc.,
15 verwendet werden können. Die Silberpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen gemischt werden.

20 In den verschiedenen Anwendungen kann das erfindungsgemäße Pigment auch mit weiteren Farbmitteln jeden Typs, z.B. organischen und/oder anorganischen Absorptionspigmenten und Farbstoffen, mehrschichtigen Interferenzpigmenten, wie z.B. Timiron[®], Sicopearl[®] (BASF AG), ChromaFlair[®] (Flex Products Inc.), BiOCl-Pigmenten, Fischsilber, Metallpigmente z.B. von der Fa. Eckart, kombiniert werden. Dabei sind den Mischungsverhältnissen und Konzentration keine Grenzen gesetzt.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben. Für die Herstellung der Druckfarben für z. B. den Tiefdruck, Flexodruck, Offsetdruck, Offsetüberdrucklackierung, ist eine Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche Typen, geeignet, wie sie z. B. von den Firmen BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegborg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco oder Coates Screen INKS GmbH vertrieben werden. Die Druckfarben können auf Wasserbasis oder Lösemittelbasis aufgebaut sein. Weiterhin sind die Pigmente auch für
30 die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z. B. für Gewächshausfolien, sowie z. B. für die Farbgebung von Zeltplanen, geeignet.
35

5 Das erfindungsgemäße Silberpigment kann zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Agrarfolien, Saatgutbeschichtung, Lebensmitteleinfärbungen, Knopfpasten, Arzneimittelüberzügen oder kosmetischen Formulierungen, wie Lippenstifte, Nagellacke, Presspuder, Shampoos, lose Puder und Gele, verwendet werden. Die Konzentration der Pigmentmischung im zu pigmentierenden Anwendungssystem liegt in der Regel zwischen 0,1 und 70 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.% und insbesondere zwischen 1,0 und 10 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall.

15 Kunststoffe enthaltend das erfindungsgemäße Silberpigment in Mengen von 0,01 bis 50 Gew. %, insbesondere 0,1 bis 7 Gew.%, zeichnen sich häufig durch einen besonders ausgeprägten Sparkle-Effekt aus.

20 Im Lackbereich, insbesondere im Automobillack, wird das Silberpigment, auch für 3-Schichtaufbauten in Mengen von 0,1-10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.%, eingesetzt.

25 Im Lack hat das erfindungsgemäße Pigment den Vorteil, dass der angestrebte Glanz durch eine einschichtige Lackierung (Einschichtsystem bzw. Base coat im 2-Schichtaufbau) erzielt wird. Im Vergleich mit Lackierungen, die ein Silberpigment auf Basis von Glimmer enthalten statt des erfindungsgemäßen Silberpigments, zeigen Lackierungen mit dem erfindungsgemäßen Pigment eine deutlichere Tiefenwirkung und einen Glitzereffekt.

30 Das erfindungsgemäße Silberpigment kann auch vorteilhaft in der dekorativen und pflegenden Kosmetik eingesetzt werden. Die Einsatzkonzentration reicht von 0,01 Gew.% im Shampoo bis zu 100 Gew. % bei losen Pudern. Bei einer Mischung von beschichteten Glasplättchen mit sphärischen Füllstoffen, z. B. SiO_2 , kann die Konzentration bei 0,01-70 Gew.% in der Formulierung liegen. Die kosmetischen Produkte, wie z.B. Nagellacke, Lippenstifte, Presspuder, Shampoos, lose Puder und Gele, zeichnen sich durch besonders interessante Glanzeffekte aus. Der Glitzereffekt in Nagellack kann gegenüber herkömmlichen Nagellacken mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmente deutlich gesteigert werden. Weiterhin kann das

35

erfindungsgemäße Pigmentgemisch in Badezusätzen, Zahnpasten und zur Veredlung von Lebensmitteln, z. B. Masse-Einfärbung oder als Überzug z.B. bei Dragees und Tabletten im Pharmabereich, eingesetzt werden.

5

Das erfindungsgemäße Pigment kann weiterhin mit handelsüblichen Füllern gemischt werden. Als Füllstoffe sind z.B. zu nennen natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaninharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe. Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z. B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

10

15

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmente in den Formulierungen auch mit jeder Art von kosmetischen Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu gehören u.a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z.B. Verdicker und rheologische Zusatzstoffe wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliciumdioxide, Ca-Silicate, Gelatinen, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive Hilfsmittel etc.

20

25

Die die erfindungsgemäßen Pigmente enthaltenden Formulierungen können dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen Formulierungen mit diskreten wässrigen und nichtwässrigen Phasen können die erfindungsgemäßen Pigmente in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten oder auch über beide Phasen verteilt sein.

30

Die pH-Werte der Formulierungen können zwischen 1 und 14, bevorzugt zwischen 2 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 5 und 8 liegen.

35

Den Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pigmente in der Formulierung sind keine Grenzen gesetzt. Sie können – je nach Anwendungsfall – zwischen 0,001 (rinse-off-Produkte, z.B. Duschgele) – 100 % (z.B. Glanzeffekt-Artikel für besondere Anwendungen) liegen.

5 Die erfindungsgemäßen Pigmente können weiterhin auch mit kosmetischen Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z.B. Insect Repellents, UV A/BC-Schutzfilter (z.B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren Derivate (z.B. Vitamin A, C, E etc.), Selbstbräuner (z.B. DHA, Erytroyse u.a.) sowie weitere kosmetische Wirkstoffe wie z.B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin, Bioflavanoide und deren Derivate.

10 Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen z. B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, oder als Vorprodukt für Druckfarben, hat sich der Einsatz der erfindungsgemäßen Silberpigmente in Form von hochpigmentierten Pasten, Granulaten, Pellets, etc., als besonders geeignet erwiesen. Das Pigment wird in der Regel in
15 die Druckfarbe in Mengen von 2-35 Gew.%, vorzugsweise 5-25 Gew.%, und insbesondere 8-20 Gew.% eingearbeitet. Offsetdruckfarben können die Pigmente bis zu 40 Gew.% und mehr enthalten. Die Vorprodukte für die Druckfarben, z.B. in Granulatform, als Pellets, Briketts, etc., enthalten neben dem Bindemittel und Additiven bis zu 95 Gew.% des erfindungsgemäßen Pigments. Die Druckfarben enthaltend das erfindungsgemäße
20 Pigment zeigen reinere Silberfarbtöne und sind aufgrund der guten Werte für die Viskosität besser verdruckbar.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, insbesondere für Druckfarben, enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Pigmente, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive.

30 Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

35

Beispiele**Beispiel 1:** Silberpigment mit Color Travel von Grün über Rotviolet nach Goldgrün

5

10

15

20

25

100 g SiO₂-Plättchen (Teilchengröße 5-50 µm, mittlere Dicke 450 nm, Standardabweichung der Dicke: 5 %) werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird bei pH 1,6 eine Lösung von 12 g SnCl₄ x 5 H₂O und 40 ml Salzsäure (37 %) in 360 ml VE-Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. zudosiert. Anschließend wird bei einem pH-Wert von 1,6 eine Menge von 370 ml TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird bei der Zugabe der SnCl₄ x 5 H₂O-Lösung und TiCl₄-Lösungen jeweils mit NaOH-Lösung (32 %) konstant gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 %) auf 5,0 eingestellt und 15 Minuten nachgerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Pigment abfiltriert, mit 20 l VE-Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 min. bei 850 °C gegläut. Das Produkt ist ein Interferenz-Silberpigment mit leichtem Grünton der sich bei schräger Betrachtung über Rotviolet nach Goldgrün verschiebt.

Beispiel 2: Silber-Pigment mit Color Travel von Neutralsilber über Rotviolet nach Goldgelb

30

35

100 g SiO₂-Plättchen (Teilchengröße 5-50 µm, mittlere Dicke 450 nm, Standardabweichung der Dicke: 5 %) werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird bei pH 1,6 eine Lösung von 12 g SnCl₄ x 5 H₂O und 40 ml Salzsäure (37 %) in 360 ml VE-Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. zudosiert. Anschließend wird bei einem pH-Wert von 1,6 eine Menge von 350

5 ml TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird bei der Zugabe der $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ -Lösung und TiCl_4 -Lösungen jeweils mit NaOH-Lösung (32 %) konstant gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 %) auf 5,0 eingestellt und 15 Minuten nachgerührt.

10 Zur Aufarbeitung wird das Pigment abfiltriert, mit 20 l VE-Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 min. bei 850 °C gegläht. Das Produkt ist ein Interferenz-Silberpigment dessen Farbe sich bei schräger Betrachtung über Rotviolett nach Goldgelb verschiebt.

15

Beispiel 3: Silber-Pigment mit Color Travel von leicht bläulichem Silber über Rot nach Goldgrün

20 100 g SiO_2 -Plättchen (Teilchengröße 5-50 μm , mittlere Dicke 450 nm, Standardabweichung der Dicke: 5 %) werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird bei pH 1,6 eine Lösung von 12 g $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 40 ml Salzsäure (37 %) in 360 ml VE-Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. zudosiert. Anschließend wird bei einem pH-Wert von 1,6 eine Menge von 340 ml TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird bei der Zugabe der $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ -Lösung und TiCl_4 -Lösungen jeweils mit NaOH-Lösung (32%) konstant gehalten. 25
30 Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge (32%) auf 5,0 eingestellt und 15 Minuten nachgerührt.

35 Zur Aufarbeitung wird das Pigment abfiltriert, mit 20 l VE-Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 min. bei 850 °C gegläht. Das Produkt ist ein Interferenz-Silberpigment dessen Farbe sich bei schräger Betrachtung über Rot nach Goldgrün verschiebt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A: - Shimmering Foundation

Phase A

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Extender W	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide)	9,00
MICRONA® Matte Yellow	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77492 (Iron Oxides)	4,00
MICRONA® Matte Red	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77491 (Iron Oxides)	0,40
MICRONA® Matte Black	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77499 (Iron Oxides)	0,30
Pigment aus Beispiel 1	Merck KGaA		4,50
RONASPHERE®	Merck KGaA/Rona®	SILICA	5,00

Phase B

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Blanose 7 HF	Aqualon GmbH	Cellulose Gum	0,20
Veegum	Vanderbilt	Magnesium Aluminium Silicate	1,00
Texapon K 1296	Cognis GmbH	Sodium Lauryl Sulfate	0,60
Triethanolamin reinst	Merck KGaA/Rona®	Triethanolamine	0,50
Titriplex III	Merck KGaA/Rona®	Disodium EDTA	0,25
Methyl-4-hydroxybenzoat	Merck KGaA/Rona®	Methylparaben	0,15
1,2-Propandiol	Merck KGaA/Rona®	Propylene Glycol	10,90
Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)	42,95

Phase C

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Isopropylmyristat	Cognis GmbH	Isopropyl Myristate	8,00

5	Paraffin dünnflüssig	Merck KGaA/Rona®	Paraffinum Liquidum (Mineral Oil)	3,60
	Crodamol SS	Croda GmbH	Cetyl Esters	2,60
	Monomuls 60-35 C	Cognis GmbH	Hydrogenated Palm Glycerides	1,70
	Stearinsäure	Merck KGaA/Rona®	Stearic Acid	1,50
10	EUSOLEX® 6300	Merck KGaA/Rona®	4-Methylbenzylidene Camphor	1,30
	EUSOLEX® 4360	Merck KGaA/Rona®	Benzophenone-3	0,50
	Rona Care™ Tocopherolacetat	Merck KGaA/Rona®	Tocopheryl Acetate	0,50
	Magnesiumstearat	Merck KGaA/Rona®	Magnesium Stearate	0,10
15	Propyl-4-hydroxybenzoat	Merck KGaA/Rona®	Propylparaben	0,05

Phase D

20	Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
	Pafrümöl 200 529	Fragrance Resources	Parfum	0,20
	Euxyl K 400	Schülke & Mayr GmbH	Phenoxyethanol, Methyl-dibromo, Glutaronitril	0,20

Herstellung:

25 Alle Bestandteile der Phase C bei ca. 75 °C aufschmelzen und rühren, bis alles geschmolzen ist. Das Wasser der Phase B kalt vorlegen, Blanose mit dem Turrax einhomogenisieren, Veegum einstreuen und erneut homogenisieren. Auf 75 °C erwärmen und unter Rühren die übrigen Bestandteile
30 darin lösen. Inhaltsstoffe der Phase A einrühren. Bei 75 °C unter Rühren die Phase C zugeben und 2 min. homogenisieren. Die Masse unter Rühren auf 40 °C abkühlen, Phase D zugeben. Unter Rühren auf Raumtemperatur weiter abkühlen und auf pH 6,0 – 6,5 einstellen (z.B. mit Citronensäurelösung).

Beispiel B: DuschgelPhase A

5

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Pigment aus Beispiel 2	Merck KGaA		0,10
Keltrol T	Kelco	Xanthan Gum	0,75
Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)	64,95

10

Phase B

15

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Plantacare 2000 UP	Cognis GmbH	Decyl Glucoside	20,00
Texapon ASV 50	Cognis GmbH	Sodium Laureth Sulfate, Sodium Laureth-8 Sulfate, Magnesium Laureth Sulfate, Magnesium Laureth-8 Sulfate, Sodium Oleth Sulfate, Magnesium Oleth Sulfate	3,60
Bronidox L	Cognis GmbH	Propylene Glycol, 5-Bromo-5-Nitro-1,3-Dioxane	0,20
Parfümöl Everest 79658 SB (gestrichen)	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,05
1 % FD&C lue No. 1 in Wasser	BASF AG	Aqua (Water), CI 42090 (FD&C Blue No. 1)	0,20

20

25

30

Phase C

35

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Citronensäure Monohydrat	Merck KGaA/Rona®	Citric Acid	0,15
Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)	10,00

Herstellung:

Für Phase A das Pigment in das Wasser einrühren. Keltril T unter Rühren langsam einstreuen und rühren bis es gelöst ist. Die Phasen B und C nacheinander hinzufügen und dabei langsam rühren bis alles homogen verteilt ist. PH-Wert auf 6,0 bis 6,4 einstellen.

Beispiel C: Eyeliner GelPhase A

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Pigment aus Beispiel 3	Merck KGaA		5,00
Xirona [®] Magic Mauve	Merck KGaA/Rona [®]	Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin oxide	10,00
Mica Black	Merck KGaA/Rona [®]	CI 77499 (Iron Oxides), MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide)	5,00
RONASPHERE [®]	Merck KGaA/Rona [®]	Silica	2,00
Carbopol ETD 2001	BF Goodrich	Carbomer	0,40
Citronensäure Monohydrat	Merck KGaA/Rona [®]	Citric Acid	0,00
Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)	60,00

Phase B

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Glycerin, wasserfrei	Merck KGaA/Rona [®]	Glycerin	4,00
Triethanolamin reinst	Merck KGaA/Rona [®]	Triethanolamine	0,90
Luviskol VA 64 Powder	BASF AG	PVP/VA Copolymer	2,00
Germaben II	ISP Global Technologies	Propylene Glycol, Diazolidinyl Urea, Methylparaben, Propylparaben	1,00
Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)	9,70

Herstellung:

5 Perlglanzpigmente und Ronasphere® im Wasser der Phase A dispergieren. Mit einigen Tropfen Citronensäure ansäuern um die Viskosität zu vermindern, Carbopol unter Rühren einstreuen. Nach vollständiger Lösung die vorgelöste Phase B langsam einrühren und pH-Wert auf 7,0 bis 7,5 einstellen.

10

Beispiel D: LidschattenPhase A

15

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Xirona® Caribbean Blue	Merck KGaA/Rona®	Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Mica, Tin Oxide	45,00
Mica Black	Merck KGaA/Rona®	CI 77499 (Iron Oxides), MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide)	5,00
20 Pigment aus Beispiel 1	Merck KGaA		5,00
BIRON® B 50	Merck KGaA/Rona®	CI 77163 (Bismuth Oxychloride)	3,00
25 Colorona® Dark Blue	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide), CI 77510 (Ferric Ferrocyanide)	10,00
Magnesiumstearat	Merck KGaA/Rona®	Magnesium Stearate	2,50
Weißer Ton (gestrichen)	Merck KGaA/Rona®	Kaolin	5,00
30 Hubersorb 600	J.M. Huber Corp.	Calcium Stearate	0,50
Talkum	Merck KGaA/Rona®	Talc	11,00

Phase B

35

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Amerchol L 101	Amerchol	Lanolin Alcohol, Paraffinum Liquidum (Minral Oil)	10,70

5	Super Hartolan	Croda GmbH	Lanolin Alcohol	1,00
	Ewalin 1751	H. Erhard Wagner GmbH	Petrolatum	1,00
	Propyl-4-hydroxybenzoat	Merck KGaA/Rona®	Propylparaben	0,10
	Parfümöl Elegance # 79228 D MF	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,20

10

Herstellung:

Bestandteile der Phase A zusammen geben und vormischen. Anschließend die Pudermischung unter Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase B versetzen. Die Puder werden bei 40 bis 50 bar gepresst.

15

Beispiel E: Eye Shadow Gel

20

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Xirona® Indian Summer	Merck KGaA/Rona®	Silica, CI 77491 (Iron Oxides)	15,00
Pigment aus Beispiel 3	Merck KGaA		5,00
25 RONASPHERE®	Merck KGaA/Rona®	SILICA	3,00
Carbopol ETD 2001	BF Goodrich GmbH	CARBOMER	0,30
Citronensäure Monohydrat	Merck KGaA/Rona®	Citric Acid	0,00
30 Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)	60,00

Phase B

35

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Glycerin, wasserfrei	Merck KGaA/Rona®	Glycerin	2,00
Germaben II	ISP Global	Propylene Glycol, Diazolidinyl	0,20

	logies	Urea, Methylparaben, Propylparaben	
5	Triethanolamin reinst	Merck KGaA/Rona®	Triethanolamine
	Wasser, demineralisiert		Aqua (Water)
			13,80

Herstellung:

Perlglanzpigmente und Ronasphere® im Wasser der Phase A dispergieren. Mit einigen Tropfen Citronensäure ansäuern um die Viskosität zu vermindern, Carbopol unter Rühren einstreuen. Nach vollständiger Lösung die vorgelöste Phase B langsam einrühren.

Beispiel F: Lidschatten

20	Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
	Xirona® Caribbean Blue	Merck KGaA/Rona®	Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), MICA, TIN Oxide	20,00
	Colorona® Dark Blue	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide), CI 77510 (Ferric Ferrocyanide)	5,00
25	Pigment aus Beispiel 2	Merck KGaA		5,00
	Talkum	Merck KGaA/Rona®	Talc	49,50
	Kartoffelstärke	Südstärke GmbH	Solanum Tuberosum (Potato Starch)	7,50
30	Magnesiumstearat	Merck KGaA/Rona®	Magnesium Stearate	2,50

Phase B:

35	Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
	Isopropylstearat	Cognis GmbH	Isopropyl Stearate	9,14
	Cetylpalmitat	Merck KGaA/Rona®	Cetyl Palmitate	0,53
	Ewalin 1751	H. Erhard Wagner GmbH	Petrolatum	0,53

5	Parfümöl Elegance # 79228 D MF	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,20
	Propyl-4-hydroxybenzoat	Merck KGaA/Rona®	Propylparaben	0,10

Herstellung:

10 Bestandteile der Phase A zusammen geben und vormischen. Anschließend die Pudermischung unter Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase B versetzen. Die Puder werden bei 40 bis 50 bar gepresst.

Beispiel G: - Nagellack

	Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
20	Pigment aus Beispiel 1	Merck KGaA		2,00
25	Thixotrope Nagellack-Base 1348	International Lacquers S.A.	Toluene, Ethyl Acetate, Butyl Acetate, Nitrocellulose, Tolsylamide/Formaldehyde Resin, Dibutyl Phthalate, Isopropyl Alcohol, Stearalkonium Hectorite, Camphor, Acrylates Copolymer, Benzophenone-1	98,00

Herstellung:

30 Das Pigment wird zusammen mit der Lackbase eingewogen, gut mit einem Spatel von Hand vermischt und anschließend 10 min bei 1000 Upm gerührt.

Beispiel H: Lip LacquerPhase A:

Rohstoff	Bezugsquelle	INCI	[%]
Pigment aus Beispiel 1	Merck KGaA		2,50
Timiron® Splendid Violet	Merck KGaA/Rona®	MICA, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide)	5,00
Xirona® Indian Summer	Merck KGaA/Rona®	Silica, CI 77491 (Iron Oxides)	2,50
Rubis Covapate W 4765	Les Colorants Wackherr	Ricinus Communis (Castor Oil), CI 15850 (D&C Red No. 7 Cal- cium Lake)	5,00

Patentansprüche

- 5 1. Silberpigmente auf der Basis von niedrigbrechenden transparenten plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine hochbrechende Beschichtung bestehend aus TiO_2 mit einer Schichtdicke von 5 – 300 nm und optional eine äußere Schutzschicht aufweisen.
- 10 2. Silberpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das transparente Plättchen ein SiO_2 -Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen oder Glasplättchen ist.
- 15 3. Silberpigmente nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Dicke der einzelnen Plättchen innerhalb einer Standardabweichung $\leq 20\%$ liegt.
- 20 4. Silberpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das TiO_2 in der Rutil-Modifikation vorliegt.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung der Silberpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Substrate nasschemisch durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen in wässrigem Medium oder durch thermische Zersetzung nach dem CVD- oder PVD-Verfahren erfolgt.
- 30 6. Verwendung der Silberpigmente nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, zur Saatgutbeschichtung, als Dotiermittel für die Lasermarkierung von Kunststoffen und Papieren, im Lebensmittel- und Pharmabereich, in kosmetischen Formulierungen und zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.
- 35 7. Pigmentpräparationen enthaltend ein oder mehrere Bindemittel, optional ein oder mehrere Additive und ein oder mehrere Silberpigmente gemäß Anspruch 1.

8. Trockenpräparationen wie Pellets, Granulate, Chips, Briketts enthaltend Silberpigmente nach Anspruch 1.

5

10

15

20

25

30

35

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Silberpigmente auf der Basis von transparenten niedrigbrechenden plättchenförmigen Substraten, die eine hochbrechende Beschichtung bestehend aus TiO_2 mit einer Schichtdicke von 5 - 300 nm,

10 und optional

eine äußere Schutzschicht

enthalten,

15 sowie deren Verwendung in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, zur Saatguteinfärbung, als Dotiermittel bei der Lasermarkierung von Kunststoffen und Papieren, im Lebensmittel- und Pharmabereich und in kosmetischen Formulierungen und zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trocken-

20 präparaten.

25

30

35